

⑤① Int. Cl. 3 - Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

C09 B 67/00

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 51 752 B 1

Auslegeschrift 28 51 752

①①

②①

②②

④③

④④

Aktenzeichen: P 28 51 752.4-43

Anmeldetag: 30. 11. 78

Offenlegungstag: —

Bekanntmachungstag: 12. 6. 80

⑤①

Unlonspriorität:

④② ④③ ④①

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von leichtdispersierbaren und farbstarkeu
Pigmentformen

⑦①

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑦②

Erfinder:

Sappok, Reinhard, Dipl.-Chem. Dr., 6900 Heidelberg;
Guellich, Fritz, Dipl.-Chem. Dr., 6701 Dannstadt-Schauernheim;
Roth, Karl, 6703 Limburgerhof; Wiesenberger, Alois, 6715 Lamsheim

⑤⑤

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
Nichts ermittelt

DE 28 51 752 B 1

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von leichtdispergierbaren und farbstarken Pigmentformen des Phthalocyanins und von polycyclischen unlöslichen Verbindungen durch Mahlen der Rohpigmente unter Scher- und Prallbeanspruchung und anschließendes Überführen des Mahlgutes durch Rekristallisation in Lösungsmitteln in eine Pigmentform in bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man das entsprechende Rohpigment in Gegenwart von 0,5 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Rohpigment, mindestens einer unter den Mahlbedingungen nicht oxidierend wirkenden Säure, deren pK-Wert $< 4,8$ ist, und in Abwesenheit von Mahlhilfsmitteln zerkleinert.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohpigment in Gegenwart von 1 bis 10 Gewichtsprozent Säure, bezogen auf Rohpigment zerkleinert.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohpigment in Gegenwart von 2 bis 7 Gewichtsprozent Säure, bezogen auf Rohpigment zerkleinert.

4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine oder mehrere unter den Mahlbedingungen nicht oxidierend wirkenden Säure verwendet, deren pK-Wert $< 2,5$ ist.

5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als unter den Mahlbedingungen nichtoxidierend wirkende Säuren Schwefelsäure, Phosphorsäure, C_1 - bis C_{20} -Alkan-sulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Mono- oder Di- C_1 - bis C_{20} -Alkylbenzolsulfonsäure, Mono- oder Di- C_1 - bis C_{20} -Alkyl-naphthalinsulfonsäure, Mono- oder Di- C_1 - bis C_{20} -Alkylphenolsulfonsäure, Mono- oder Di- C_1 - bis C_{20} -Alkyl-naphtholsulfonsäure, 1-Alken-1-sulfonsäure mit 8 bis 20 C-Atomen, 2-Hydroxy-alkan-1-sulfonsäure mit 8 bis 20 C-Atomen, Monochloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Maleinsäure, Dihydroxymaleinsäure, Weinsäure, Dihydroxyweinsäure, Schwefelsäurehalbester von C_1 - bis C_{20} -Alkanolen, Alkansäuren mit 1 bis 5 C-Atomen oder Gemische dieser Säuren verwendet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von leichtdispergierbaren und farbstarken Pigmentformen des Phthalocyanins und von polycyclischen unlöslichen Verbindungen.

Die für Pigmentzwecke verwendeten Farbstoffe wie Kupferphthalocyanine, Chinacridone, Flavanthrone, Perylentetracarbonsäurebisimide fallen bei der Synthese in der Regel in grobkristalliner Form an. In dieser sind sie für die coloristische Anwendung nur von geringem bis ohne Wert, weshalb die Syntheseprodukte auch als Rohpigmente bezeichnet werden. Zur Herstellung von coloristisch brauchbaren Pigmenten, die z. B. hohe Farbekraft aufweisen, werden daher die Rohfarbstoffe (Rohpigmente) in geeigneten Mühlen, z. B. Kugelmühlen, Schwingmühlen, Reibmühlen zerkleinert.

Die hierbei anfallenden Pulver — auch als Mahlgut bezeichnet — bestehen aus ungefähr 0,5 bis 200 μm

großen Agglomeraten, die im wesentlichen aus Primärteilchen von 0,01 bis 0,1 μm Länge aufgebaut sind. Die Größe der Primärteilchen kann z. B. aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt werden. Die so erhaltenen Mahlgüter sind als Pigmente direkt nicht brauchbar. In einem zweiten Schritt erfolgt die Rekristallisation in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln. Dabei tritt Kristallisation und partielle bis weitgehend vollständige Deagglomeration der Agglomerate ein. Verfahren dieser Art sind z. B. in den DE-OS 22 52 461, 23 16 536, 23 57 077, 25 06 832, 25 45 701, 25 46 266, 25 54 252 und 26 35 157 beschrieben.

Die Überführung des Mahlgutes in die Pigmentform kann auch in Gegenwart von Modifizierungsmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln erfolgen. Solche Verfahren sind z. B. in der DE-OS 27 45 893, der DE-OS 25 12 610, der GB-PS 12 63 684 und der DE-PS 12 39 270 beschrieben. Bei den letzteren drei Verfahren wird durch die Verminderung der Kristallisation bei der Lösungsmittelbehandlung eine weitere Erhöhung der Farbstärke der Pigmentform erzielt.

Die geschilderten Rekristallisationsprozesse werden auch allgemein als Formierung oder als Finish bezeichnet.

Die bei der Formierung erhaltenen Pigmentformen werden dann isoliert und getrocknet. Bei der Anwendung müssen die so erhaltenen Pigmente zur Entwicklung optimaler färberischer Eigenschaften in den Anwendungsmedien, z. B. in Druckfarbenbindemitteln, in Lösungen dieser Bindemittel oder in Lacken in der Regel intensiv dispergiert werden, um eine Deagglomeration der Pigmentteilchen des Pigmentpulvers zu erreichen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren aufzufinden, nach dem farbstarke Pigmentformen erhalten werden, die in den zur Anwendung erforderlichen Medien leicht dispergierbar sind.

Es wurde gefunden, daß man Pigmentformen des Phthalocyanins und von polycyclischen Verbindungen mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Eigenschaften durch Mahlen der Rohpigmente unter Scher- und Prallbeanspruchung und anschließendes Überführen des Mahlgutes durch Rekristallisation in Lösungsmitteln in eine Pigmentform in an sich bekannter Weise erhält, wenn man das Rohpigment in Gegenwart von 0,5 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf Rohpigment, mit mindestens einer unter den Mahlbedingungen nicht oxidierend wirkenden Säure, deren pK-Wert $< 4,8$ ist, und in Abwesenheit von Mahlhilfsmitteln zerkleinert.

Unter den bekannten Bedingungen der Rekristallisation erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren leicht dispergierbare und sehr farbstarke Pigmentformen.

Das erfindungsgemäße Mahlgut ist im Vergleich zu dem Mahlgut des Standes der Technik deutlich besser benetzbar. Da die zur Formierung erforderlichen Vorgänge beim erfindungsgemäßen Mahlgut sehr rasch ablaufen, fällt die Pigmentform in sehr einheitlichen Kristallen sowohl hinsichtlich der Größe wie auch der Form an.

So erfolgt z. B. im Falle von Kupferphthalocyanin die Umwandlung des im Mahlgut vorhandenen Anteils an α -Kupferphthalocyanin in die β -Modifikation beim erfindungsgemäß zu verwendenden Mahlgut wesentlich schneller als beim Mahlgut des Standes der Technik.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren zu ver-

wendende Mahlgut wird durch Zerkleinern der bei der Synthese erhaltenen grobkristallinen oder agglomerierten Rohpigmente in Gegenwart mindestens einer Säure der genannten Art erhalten. Die Zerkleinerung erfolgt in üblichen Mahlaggregaten, die zur trockenen Zerkleinerung geeignet sind, insbesondere in Kugelmøhlen, Schwingmøhlen oder Kollermøhlen. Als Mahlkörper kommen Kugeln, vor allem solche aus Stahl oder Keramik in Betracht.

Der Mahlvorgang kann bei Temperaturen zwischen 0 und 140°C, in der Regel bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C erfolgen.

Die Mahldauer beträgt je nach dem Rohpigment 10 bis 50, in den meisten Fällen 20 bis 30 Stunden. Das erhaltene und für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Mahlgut besteht aus 0,5 bis 150 µm großen Agglomeraten, die aus Primärteilchen von 0,1 µm und darunter, vorzugsweise aus Primärteilchen zwischen 0,01 und 0,05 µm aufgebaut sind. Die Größen der Primärteilchen wurden elektronenmikroskopischen Aufnahmen entnommen.

Als nicht oxidierend wirkende Säuren kommen solche in Betracht, deren pK-Wert <4,8, vorzugsweise <2,5 ist. Im einzelnen sind z. B. zu nennen: konzentrierte Schwefelsäure, konzentrierte Phosphorsäure, C₁- bis C₂₀-Alkansulfonsäuren, 1-Alken-1-sulfonsäure und 2-Hydroxy-alkan-1-sulfonsäure mit 8 bis 20 C-Atomen im Alken bzw. Alkanrest, Schwefelsäurehalbester von C₁- bis C₂₀-Alkanolen, Benzol- und Naphthalinsulfonsäure, wobei der Benzol- und Naphthalinrest gegebenenfalls durch 1 oder 2 C₁- bis C₂₀-Alkyl und/oder durch ein Hydroxy substituiert ist, Alkansäuren mit 1 bis 5 C-Atomen Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Trifluoressigsäure, Maleinsäure, Dihydroxymaleinsäure, Weinsäure, Dihydroxyweinsäure oder Gemische dieser Säuren.

Außer den genannten sind als Säuren im einzelnen z. B. zu nennen:

- a) als C₁- bis C₂₀-Alkansulfonsäuren: Methan-, Äthan-, Propan-, Butan-, Hexan-, Octan-, Decan-, Dodecan-, Tetradecan-, Hexadecan- und Octadecansulfonsäure;
- b) als 1-Alken-1- und 2-Hydroxy-alkan-1-sulfonsäuren: 1-Tetradecen-1-, 1-Octadecen-1-, 2-Hydroxy-tetradecen-1- und 2-Hydroxy-octadecen-1-sulfonsäure;
- c) als Schwefelsäurehalbester von C₁- bis C₂₀-Alkanolen: Schwefelsäurehalbester des Methanols, Äthanol, Propanols, Butanols, Hexanols, Octanols, Decanols, Dodecanols, Tetradecanols, Hexadecanols, Octadecanols und Eikosanols;
- d) als gegebenenfalls durch Alkyl- und/oder Hydroxy substituierte Benzol- und Naphthalinsulfonsäuren: Benzolsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, o- und p-Toluolsulfonsäure, Xylolsulfonsäure, o- und p-Äthylbenzolsulfonsäure, p-tert-Butylbenzolsulfonsäure, o-Hydroxy-tert-butylbenzolsulfonsäure, p-Hexylbenzol-, p-Octylbenzol-, p-Nonylbenzol-, p-Dodecylbenzol-, p-Hexadecylbenzol-, p-Octadecylbenzol-, o-Hydroxy-m,m'-bis-dodecylbenzol-, o-Hydroxy-nonylbenzol-, o-Hydroxy-dodecylbenzol-, o-Hydroxy-hexadecylbenzol-, o-Hydroxy-octadecylbenzolsulfonsäure, α- und β-Naphthalinsulfonsäure, Butylnaphthalinsulfonsäure, Dodecyl-naphthalin-, Didodecyl-naphthalin-, Octylnaphthalin-, Dioctylnaphthalin-, Dodecyl-naphthol-1-, Didodecyl-naphthol-1-, Octylnaphthol- und Dioctylnaphthol-1-sulfonsäure.

Die Menge an nicht oxidierend wirkenden Säuren beträgt 0,5 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Rohpigment. Ein besonders vorteilhaftes Pigment erhält man bei der Formierung, wenn man ein Mahlgut verwendet, das durch Mahlen in Gegenwart von 2 bis 7 Gewichtsprozent, bezogen auf Rohpigment, nichtoxidierend wirkender Säure erhalten wird.

Aus wirtschaftlichen Gründen sind als nichtoxidierend wirkende Säuren konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorsäure, Ameisensäure, Eisessig, Trichloressigsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, die Toluolsulfonsäuren, die Naphthalinsulfonsäuren, Propionsäure oder Gemische davon bevorzugt.

Als Rohpigmente kommen Phthalocyanine, Metallphthalocyanine, die bis zu 2 Chlor und/oder Brom im Molekül enthalten, Polyhalogenphthalocyanine und in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliche polycyclische Verbindungen in Betracht. Letztere leiten sich vom Anthrachinon, Benzanthron, Anthrapyrimidin, Azaporphin, Bromindigo, Thioindigo, Chinacridon, Flavanthron, Pyranthron, Indanthron, Violanthron, Isoviolanthron, Dioxazin, vom Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäurediimid und der Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure und deren Diimid ab.

Als Rohpigmente kommen außer den bereits genannten für das erfindungsgemäße Verfahren z. B. im einzelnen in Betracht: Kupferphthalocyanine, die bis zu 2 Chlor- oder Bromatome im Molekül enthalten, metallfreies Phthalocyanin, Polychlorkupferphthalocyanine, Polychlor-bromkupfer-phthalocyanine, die bis zu 14 Atome Brom im Molekül enthalten, Pyranthron, Dichlor-, Dibrom-, Dichlormonobrom-, Dichlordibrom- oder Tetrabrompyranthron, Anthrapyrimidin-2-carbonsäureamide, z. B. des 1-Aminoanthrachinons, Flavanthron, Chinacridon, dessen Dimethyl und Dichlorderivate, Indanthron und dessen Mono-, Di-, Trichlor- oder Tetrachlorderivate, Dioxazinpigmente, Dibromindigo, Tetrabromindigo, Thioindigo, Dibromthioindigo, Naphthalin-1,4,5,8-dicarbonsäurebisimide, Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisimid, Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid, dessen Bis-N,N'-C₁- bis C₃-alkylderivate und dessen Bis-N,N'-phenylderivate, wobei die Phenylreste noch weiter durch nicht wasserlöslich machende Gruppen substituiert sein können.

Das Mahlgut wird anschließend in üblicher Weise in die Pigmentform überführt. Die Maßnahmen für diese Überführung (=Formierung) sind an sich bekannt. Die Formierung erfolgt je nach dem chemischen Charakter der Verbindungen in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln oder in Mischungen aus einem oder mehreren Lösungsmitteln und Wasser. Die im Mahlgut enthaltene Säure kann vor, während oder nach der Formierung durch Basen neutralisiert werden. Falls keine Neutralisation erfolgt, wird das Pigment zweckmäßigerweise nach dem Abtrennen aus dem Formierungsgemisch neutral gewaschen.

Die Abtrennung und Isolierung der Pigmentform aus dem Formierungsgemisch erfolgt nach bekannten Verfahren, z. B. durch Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren.

Als organische Lösungsmittel kommen für die Formierung z. B. in Betracht: aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Petroläther, Hexan, Heptan, Octan, Decan, Benzol, Toluol, die Xylole; C₁- bis C₈-Alkanole wie Methanol, Äthanol, n- und i-Propanol, die Butanole, die Pentanole, die Hexanole und Octanole; C₂- bis C₄-Glykole und deren Mono-C₁- bis C₃-alkyl-

äther wie Äthylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, die Butandiole, Monomethyl-, Monoäthyl-, Monopropyl-, Monobutyläther des Äthylenglykols und des Propylenglykols-(1,2), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Monomethyl-, Monoäthyl-, Monopropyl- und Monobutyläther des Diäthylenglykols, des Triäthylenglykols und des Dipropylenglykols-(1,2); Cyclohexanol; aliphatische C₃- bis C₈-Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Methylisopropylketon, Diisopropylketon, Methylisobutylketon; aliphatische und cyclische Äther wie Diäthyläther, Diisopropyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan; C₃- bis C₁₈-Alkylamine wie n- und i-Propylamin, n-, iso- und sek-Butylamin, Hexylamin, Octylamin, Dodecylamin; Anilinderivate wie Anilin, N,N-Dimethylanilin, die Toluidine, wie Xylidine; Carbonsäureamide von C₁- bis C₈-Carbonsäuren und deren N-Mono- oder N,N-Bis-C₁-bis-C₄-alkylderivate wie Formamid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylpropionamid, N,N-Dipropylformamid sowie N-Methylpyrrolidon oder Gemische davon. Die organischen Lösungsmittel können allein oder zusammen mit Wasser, wobei das Gemisch in homogener oder heterogener Phase vorliegen kann, angewendet werden.

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert. Die im folgenden angegebenen Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

a) In eine Kugelmühle (Volumen: 50 l; gefüllt mit 50 kg Eisenkugeln mit 2 bis 3 cm Durchmesser) werden 4,75 kg chlorfreies Rohkupferphthalocyanin (β -Modifikation) und 0,25 kg 96%iger Schwefelsäure gefüllt und 30 Stunden bei 30°C gemahlen. Das Mahlgut, das 80% Kupferphthalocyanin der α -Modifikation enthält, besteht aus 0,5 bis 150 μ m großen Agglomeraten, die aus 0,01 bis 0,05 μ m großen Primärteilchen aufgebaut sind.

b) Formierung
500 g Mahlgut a) werden in 3500 g eines Gemisches, das 35% n-Propanol und 65% Wasser enthält, eingetragen, die Suspension unter Rühren zum Sieden erhitzt (Siedetemperatur: 88°C) und 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das Propanol wird dann abdestilliert, das Pigment abfiltriert, das Filtergut neutral gewaschen und getrocknet (80°C). Das Trockengut wird in einer Schlagbolzenmühle zu Pulver gemahlen.

c) Vergleichspigment
Es wird wie bei a) verfahren, jedoch in Abwesenheit von Schwefelsäure gemahlen und das Mahlgut wie bei b) angegeben formiert und isoliert. Das nach b) erhaltene Pigment ist im Lack deutlich leichter dispergierbar als das Vergleichspigment c).

d) Coloristische Prüfung der Pigmente (Buchdruckfarbe)
Mit den aus b) und c) erhaltenen Pigmenten wurden Färbungen hergestellt:

α) Volltonpaste

4,5 g Pigment wurden mit einem Spatel in 10,5 g eines farnähnlichen Bindemittels (Grinding Base S 100 der Firma Lawter Chemicals) angeteigt und die Paste mit 3 Passagen bei 10 bar Anpreßdruck angerieben.

β) Weißverschnitt

0,25 der Volltonpaste α) werden mit 10,0 g Weißpaste (Gehalt an Titandioxid 30%) auf einem Telleranreibegerät gemischt.

Die erhaltene Farbe wird mit einer Rakel auf Karton aufgetragen und die Färbung getrocknet.

Die so erhaltenen Färbungen (Farbtiefe: ca. 1/9 Standardfarbtiefe) wurden nach der FIAF-Methode ausgewertet (\gg Farbe + Lack \ll , Bd. 75, Seiten 854 bis 862 [1969]).

Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

| | 1/9 Standardfarbtiefe | | |
|----------------------|-----------------------|-------|------|
| | FÄ | T | S |
| Vergleichspigment c) | 125,5 | 17,95 | 4,47 |
| Pigment aus b) | 100,0 | 17,87 | 4,54 |

FÄ = Färbäquivalent 100 Teile Pigment b) entsprechen in der Farbstärke der angegebenen Menge des Vergleichs.

T = Farbton.

S = Farbsättigung.

Die Coloristik ist in CIE-Maßzahlen nach DIN 6164 (Normlichtart C) angegeben. Eine Differenz von 0,04 Einheiten werden sowohl bei T wie auch bei S vom Coloristen als deutlich unterscheidbar gewertet. Bei T bedeutet im vorliegenden Fall ein größerer Zahlenwert, daß der Farbton grüner bzw. ein kleiner Zahlenwert, daß der Farbton rötter ist als der Vergleich. Bei S bedeutet ein größerer Zahlenwert eine höhere Reinheit des Farbtons.

Beispiel 2

210 g des Mahlproduktes aus Beispiel 1a) werden in 800 g eines Gemisches aus 7,5% Äthylenglykolmonobutyläther und 92,5% Wasser eingetragen, die Suspension unter Rühren auf 95°C aufgeheizt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Suspension wird filtriert und durch Waschen von Butylglykol und Schwefelsäure befreit. Der Preßkuchen wird bei 100°C getrocknet und das Trockengut in einer Schlagbolzenmühle pulverfein gemahlen.

Die koloristische Prüfung nach 1d) gibt gegenüber dem Vergleichspigment nach 1c) ein ähnlich gutes Ergebnis wie bei dem nach Beispiel 1b) erhaltenen Pigment.

Beispiele 3 bis 6

Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch werden beim Mahlen anstelle von Schwefelsäure folgende Sulfonsäuren verwendet:

| Bei- spiel | Roh- kupfer- phthalocyanin [kg] | Sulfonsäure | Menge [kg] |
|---------------|--|------------------------------------|---------------|
| 3 | 4,75 | Methansulfonsäure | 0,25 |
| 4 | 4,6 | n-Hexan(t)sulfonsäure | 0,4 |
| 5 | 4,6 | tert.-Butyl-naphthalin-sulfonsäure | 0,4 |
| 6 | 4,5 | Dodecylbenzolsulfonsäure | 0,5 |

Das Mahlgut wird wie in Beispiel 1b) angegeben formiert. Die erhaltenen Pigmente haben die gleichen gu-

ten coloristischen Eigenschaften, insbesondere die gleiche gute Dispergierbarkeit wie das nach Beispiel 1b) erhaltene Pigment.

Beispiel 7

- a) 285 g Rohkupferphthalocyanin, das im Mittel 0,5 Chlor je Molekül enthält, werden in einer Kugelmühle (Volumen 5 l; Füllung 3 kg Stahlkugeln vom Durchmesser 2 bis 3 cm) mit 15 g 96%iger Schwefelsäure 25 Stunden gemahlen. Das Mahlgut ist ein verdichtetes metallisch glänzendes Pulver und besteht aus 1 bis 200 µm großen Agglomeraten, die aus 0,01 bis 0,1 µm großen Primärteilchen aufgebaut sind.

b) Formierung

In einen Glaskolben werden 150 g des Mahlproduktes a) in eine Mischung aus 450 g Xylol und 450 g Wasser unter Rühren eingetragen. Die Mischung wird zum Sieden erhitzt und 4 Stunden bei Rückflußtemperatur gehalten. Anschließend wird das Xylol unter Ergänzung des abdestillierten Wassers durch Destillation entfernt. Die wäßrige Dispersion wird filtriert und der Preßkuchen bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

c) Vergleichspigment

Es wird wie bei a) verfahren, jedoch wird ohne Zusatz an Schwefelsäure gemahlen und das Mahlgut wie bei b) angegeben formiert und aufgearbeitet. Das nach b) erhaltene Pigment gibt deutlich farb- stärker und reinere Färbungen als das Vergleichs- pigment c).

d) Coloristischer Vergleich (Einbrennlack)

Mit den aus b) und c) erhaltenen Pigmenten wurden Einbrennlacke hergestellt und die mit den Lacken erhaltenen Färbungen nach dem Einbrennen farbmetrisch ausgewertet und verglichen (s. Beispiel 1d):

α) Volltonlack

5 Teile Pigment aus b) bzw. aus c), 95 Teile Lack auf der Basis Alkyd-Melaminharz (farblos) werden in einem Kunststoffbecher nach der Zugabe von 300 cm³ Glasperlen (Durchmesser 2 mm) auf einem Schüttelgerät (*RED DEVIL) dispergiert. Nach 6 Minuten Schüttelzeit wird eine Probe gezogen (Probe 1). Der Rest wird weitere 54 Minuten geschüttelt (=insgesamt 60 Minuten) und der Lack von den Glaskugeln abgetrennt (Probe 2).

β) Weißverschnitt

Je 2 g der Proben 1) und 2) von α) werden mit je 10 g Weißlack (30% Titandioxid) gemischt und mit Hilfe einer Rakel auf Karton aufgebracht. Der Farbstärkeunterschied zwischen den mit der Probe 1) und der Probe 2) erhaltenen Färbungen gilt als Maß für die Dispergierbarkeit (Dispergier- härte) des Pigments, wobei die Probe 2 als End- farbstärke angenommen wird.

Die Dispergierbarkeit DH wird nach der Formel

$$DH = \left(\frac{F_2}{F_1} - 1 \cdot 100 \right) \text{ berechnet.}$$

F_1 = Farbstärke Weißverschnitt mit dem Volltonlack der Probe 1.

F_2 = Farbstärke Weißverschnitt mit dem Volltonlack der Probe 2.

Die Dispergierbarkeit ist um so besser je kleiner DH ist. Die Werte für die Dispergierbarkeit des

nach b) erhaltenen Pigments und des Vergleichs- pigments c) sind in der folgenden Tabelle ange- geben.

In der Tabelle sind außerdem das Farbeäquivalent, der Farbton und die Farbsättigung der Weißver- schnitte angegeben. Die Weißverschnitte wurden mit den nach b) und c) hergestellten Pigmenten und 1stündiger Dispergierung im Schüttelgerät nach α) und Mischen mit Weiß nach β) hergestellt.

| | FÄ | T | S | DH |
|-------------------------|-------|-------|------|----|
| Vergleichs- pigmente c) | 116,3 | 17,67 | 4,16 | 45 |
| Pigment aus b) | 100,0 | 17,72 | 4,22 | 17 |

Erläuterungen zu FÄ, T und S vgl. Beispiel 1d).

Beispiele 8 bis 10

Es wurde wie in Beispiel 7a) verfahren, jedoch wur- den anstelle von Schwefelsäure folgende Sulfonsäuren verwendet.

| Bei- spiel | Roh- pigment [g] | Sulfonsäure | Menge [g] |
|------------|------------------|--------------------------------|-----------|
| 8 | 285 | Methansulfonsäure | 18,2 |
| 9 | 280 | tert. Butylphenolsulfon- säure | 24 |
| 10 | 280 | Dodecylbenzolsulfon- säure | 24 |

Das Mahlgut wurde wie im Beispiel 7b) angegeben formiert und die Pigmente isoliert. Die erhaltenen Pig- mente haben praktisch die gleichen coloristischen Eigenschaften wie das nach Beispiel 7b) erhältliche Pigment.

Mit den nach den Beispielen 8 bis 10 erhaltenen Pig- menten wurden entsprechend Beispiel 7d) Weißver- schnitte hergestellt und diese farbmetrisch ausgewertet.

| Pigment-Beispiel | FÄ | T | S | DH |
|---------------------|-------|-------|------|----|
| 8 | 98,0 | 17,70 | 4,23 | 15 |
| 9 | 102,0 | 17,72 | 4,20 | 10 |
| 10 | 101,0 | 17,69 | 4,21 | 20 |
| Vergl- Beispiel 7c) | 116,3 | 17,67 | 4,16 | 45 |

Beispiel 11

- a) 285 g Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-N,N'-di- methylimid (Rohpigment) und 15 g 96%ige Schwe- felsäure werden wie in Beispiel 7a) angegeben ge- mahlen. Die Mahldauer: 30 Stunden.

b) Formierung

150 g Mahlprodukt a) werden in eine Mischung aus 180 g n-Butylamin und 720 g Wasser eingetragen und das Gemisch 4 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Das Butylamin wird dann abdestilliert, wo- bei das Volumen in der Suspension durch Zugabe von Wasser konstant gehalten wird. Das Pigment wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und ge- trocknet.

c) Vergleichspigment

Rohes Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-N,N'-di- methylimid wird wie bei a) angegeben, jedoch in Abwesenheit von Schwefelsäure gemahlen. Das

Mahlgut wird dann wie bei b) angegeben zum Pigment formiert und isoliert.

- d) Mit den nach b) und c) erhaltenen Pigmenten wurden entsprechend Beispiel 7d) Weißverschnitte hergestellt und die damit erhaltenen Färbungen farbmetrisch ausgewertet.

| | FA | T | S | Farbton im Vollton |
|----------------------|-----|------|------|--------------------------------|
| Vergleichspigment c) | 169 | 9,48 | 2,02 | — |
| Pigment b) | 100 | 9,47 | 2,32 | dunkler und lasierender als c) |

Das Pigment b) ist bei praktisch gleichem Farbton wesentlich farbstärker und im Farbton wesentlich reiner.

Beispiel 12

- a) 285 g rohes 6,14-Dichlorpyranthron werden entsprechend den Angaben in Beispiel 7a) mit 5 g 96%iger Schwefelsäure 30 Stunden gemahlen.
- b) Formierung
300 g Mahlprodukt a) werden in 900 g Wasser und 30 g α -Nitrophenol gegeben und die Mischung 4 Stunden unter Rühren auf Rückflußtemperatur gehalten. Das α -Nitrophenol wird dann durch Zugabe von 19 g 50%iger Natronlauge gelöst und die Farbstoffsuspension filtriert. Das Filtergut wird neutral gewaschen und getrocknet.
- c) Vergleichspigment
Das rohe 6,14-Dichlorpyranthron wurde gemäß a) jedoch in Abwesenheit von Schwefelsäure gemahlen und das Mahlgut wie bei b) angegeben formiert.
- d) Coloristischer Vergleich: Mit den nach b) und c) erhaltenen Pigmenten wurden entsprechend Beispiel 7d) Volltonlacke und Weißverschnitte hergestellt. Der Vergleich der erhaltenen Färbungen ist in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

| | Coloristik*) | | | |
|-----------------|--------------|------|------|---------------------------|
| | FA | T | S | Vollton |
| Pigment c) | 150 | 4,47 | 3,93 | — |
| Pigment nach b) | 100 | 4,45 | 4,17 | dunkler, deckender als c) |

*) Pigmente wurden 60 Minuten auf dem Schüttelgerät im Bindemittel dispergiert.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Pigment b) ist wesentlich farbstärker und im Farbton deutlich reiner als das nach c) erhaltene Pigment.

Beispiel 13 bis 16

Es wurde wie in Beispiel 12a) verfahren, anstelle von Schwefelsäure wurden folgende Säuren vor dem Mahlen zugegeben:

| Beispiel | Rohpigment [g] | Säure | Menge [g] |
|----------|----------------|--------------------------------|-----------|
| 13 | 280 | p-tert. Butylphenolsulfonsäure | 14 |
| 14 | 285 | Dodecylbenzolsulfonsäure | 20 |
| 15 | 275 | Naphthalinsulfonsäure | 19,4 |
| 16 | 280 | n-Octansulfonsäure | 14 |

Die Mahlgüter wurden wie in Beispiel 12b) angegeben formiert. Man erhält Pigmente, welche praktisch die gleichen Eigenschaften wie das nach dem nach Beispiel 12b) erhaltene aufweisen.

Beispiel 17

- a) 270 g rohes Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid und 30 g 96%ige Schwefelsäure werden, wie im Beispiel 7a) angegeben, gemahlen. Mahldauer: 30 Stunden.
- b) Formierung
150 g Mahlprodukt a) werden in eine Mischung aus 300 g n-Butylamin und 150 g Wasser eingetragen und das Gemisch 15 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Das Butylamin wird dann abdestilliert, wobei das Volumen in der Suspension durch Zugeben von Wasser konstant gehalten wird. Das Pigment wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.
- c) Vergleichspigment
Rohes Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid wird wie bei a) angegeben, jedoch in Abwesenheit von Schwefelsäure, gemahlen. Das Mahlgut wird dann wie unter b) angegeben zum Pigment formiert und isoliert.
- d) Mit den nach b) und c) erhaltenen Pigmenten wurden entsprechend Beispiel 7d) Weißverschnitte hergestellt und die damit erhaltenen Färbungen farbmetrisch ausgewertet.

| | FA | T | S | Farbton im Vollton |
|----------------------|-----|-------|------|---|
| Vergleichspigment c) | 116 | 11,17 | 1,79 | |
| Pigment b) | 100 | 11,10 | 1,90 | deutlich dunkler und lasierender als c) |

Das nach b) erhaltene Pigment liefert einen deutlich farbstärkeren und im Farbton reineren Weißverschnitt als das Vergleichspigment c).

Beispiel 18

- a) 285 g rohes Indanthron werden, wie im Beispiel 7a) angegeben, mit 15 g 96%iger Schwefelsäure gemahlen.
- b) Formierung
150 g Mahlprodukt a) werden in 450 g Methyläthylketon gegeben und das Gemisch 3 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Das Methyläthylketon wird unter Zulauf von Wasser abdestilliert. Das Pigment wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

- c) Vergleichspigment
Rohes Indanthron wird wie bei a) angegeben, jedoch in Abwesenheit von Schwefelsäure gemahlen. Das Mahlgut wird dann wie unter b) angegeben zum Pigment formiert und isoliert.
- d) Mit den nach b) und c) erhaltenen Pigmenten wurden entsprechend Beispiel 7d) Weißverschnitte hergestellt und die damit erhaltenen Färbungen farbmetrisch ausgewertet.

| | FÄ | T | S | Farbton im Vollton |
|----------------------|-----|-------|------|-----------------------------|
| Vergleichspigment c) | 110 | 16,93 | 3,10 | |
| Pigment b) | 100 | 17,00 | 3,16 | dunkler, lasierender als c) |

Bei etwas grünerem Farbton ist der nach b) erhaltene Weißverschnitt im Farbton etwas reiner und farbstärker als der Weißverschnitt von Vergleichspigment c).

Beispiel 19

- a) 285 g rohes Flavanthron werden, wie im Beispiel 7a) angegeben, mit 15 g 96%iger Schwefelsäure gemahlen. Mahldauer: 20 Stunden.
- b) Formierung
150 g Mahlprodukt a) werden in eine Mischung aus 150 g Methyläthylketon und 300 g Wasser eingetragen und das Gemisch 5 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Danach wird das Methyläthylketon unter Zugabe von Wasser abdestilliert. Das Pigment wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.
- c) Vergleichspigment
Rohes Flavanthron wird wie bei a) angegeben, jedoch in Abwesenheit von Schwefelsäure gemahlen. Das Mahlgut wird dann wie bei b) angegeben, formiert und isoliert.
- d) Mit den nach b) und c) erhaltenen Pigmenten wurden entsprechend Beispiel 7d) Weißverschnitte hergestellt und die damit erhaltenen Färbungen farbmetrisch ausgewertet.

| | 1/9 Standardfarbtiefe | | | Farbton im Vollton |
|----------------------|-----------------------|------|------|-----------------------------------|
| | FÄ | T | S | |
| Vergleichspigment c) | 112 | 2,28 | 4,50 | |
| Pigment b) | 100 | 2,22 | 4,56 | wenig dunkler, lasierender als c) |

Der mit b) erhaltene Weißverschnitt ist deutlich farbstärker und reiner als der Weißverschnitt des Vergleichspigmentes c).

Beispiel 20

- a) 285 g rohes Cinacridon werden wie in Beispiel 7a), jedoch mit 15 g Phenolsulfonsäure gemahlen. Mahldauer: 25 Stunden.

- b) Formierung
150 g Mahlprodukt a) werden in ein Gemisch aus 40 g Äthylenglykolmonobutyläther und 360 g Wasser eingerührt. Die Suspension wird 4,5 Stunden bei Kochtemperatur gerührt. Anschließend wird das Pigment abfiltriert und durch Waschen mit Wasser von Schwefelsäure und Butylglykol befreit. Nach Trocknen bei 80°C wird das Trockengut mit einer Stößmühle gemahlen.
- c) Vergleichspigment
Rohes Chinacridon wird wie bei a) angegeben, jedoch in Abwesenheit von Phenolsulfonsäure gemahlen. Das Mahlgut wird anschließend wie bei b) beschrieben, formiert.
- d) Die Pigmente nach b) und c) werden wie in Beispiel 7d) beschrieben, geprüft.

| | 1/9 Standardfarbtiefe | | | Farbton im Vollton |
|----------------------|-----------------------|-------|------|-----------------------------|
| | FÄ | T | S | |
| Vergleichspigment c) | 116 | 11,10 | 3,70 | |
| Pigment b) | 100 | 11,04 | 3,79 | dunkler, lasierender als c) |

Das erfindungsgemäße Pigment ist deutlich farbstärker und im Farbton reiner.

Beispiel 21

- a) In einer Kugelmühle (Volumen 5 l; Füllung 3 kg. Stahlkugeln von Durchmesser 2–3 cm) wird ein Gemisch aus 285 g Rohkupferphthalocyanin (chlorfrei; β -Modifikation) und 15 g 100%iger Essigsäure 30 Stunden gemahlen.
- b) Formierung
105 g des Mahlproduktes a) werden in einem Gemisch aus 405 g n-Propanol und 495 g Wasser unter Rühren gegeben. Die Suspension wird zum Sieden erhitzt und 4 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Anschließend wird das n-Propanol durch Destillation abgetrennt, wobei der abdestillierte Teil der Flüssigkeit durch Wasser ersetzt wird. Die Pigmentsuspension wird filtriert und das Filtergut bei 80°C getrocknet.
- c) Vergleichspigment
Es wird wie bei a) verfahren, jedoch in Abwesenheit von Essigsäure gemahlen und dieses Mahlgut wie bei b) beschrieben formiert und isoliert.
- d) Coloristische Prüfung
Die Prüfung wurde wie in Beispiel 1d) beschrieben durchgeführt. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| | 1/9 Standardfarbtiefe | | |
|----------------------|-----------------------|-------|------|
| | FÄ | T | S |
| Vergleichspigment c) | 115 | 17,95 | 4,24 |
| Pigment aus b) | 100 | 17,90 | 4,30 |

Das erfindungsgemäße Pigment ist farbstärker und im Farbton reiner als das Vergleichspigment.

Beispiel 22 bis 25

Es wird wie in Beispiel 21 verfahren, jedoch werden anstelle von Essigsäure folgende Säuren verwendet:

| Bei- spiel | Roh- kupfer- phthalo- cyanin [g] | Säure | Menge [g] |
|---------------|--|---------------------|--------------|
| 22 | 275 | Maleinsäure | 25 |
| 23 | 285 | Trichloressigsäure | 15 |
| 24 | 285 | konz. Phosphorsäure | 15 |
| 25 | 280 | Propionsäure | 20 |

Aus den Mahlgütern erhält man durch die Formie-
rung nach Beispiel 21b) Pigmente, die die gleichen guten
koloristischen Eigenschaften und insbesondere die

gleichgute Dispergierbarkeit besitzen wie das nach Bei-
spiel 22b) erhaltene Pigment.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.